

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов им. М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



АГЗАМОВА Полина Александровна

**Сверхтонкие взаимодействия
в оксидах $3d^1$ переходных металлов
со структурами перовскита и пироклора**

01.04.11 – физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2017

Диссертационная работа выполнена в лаборатории комплексных методов контроля Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: *Никифоров Анатолий Елеферьевич*, доктор физико-математических наук, профессор кафедры конденсированного состояния и наноразмерных систем Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Официальные оппоненты: *Митрофанов Валентин Яковлевич*, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории статистики и кинетики процессов ФГБУН Института металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург.
Еремин Михаил Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет».

Защита состоится «23» июня 2017 г. в 11:00 часов на заседании Диссертационного совета Д 004.003.01 при Институте физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ГСП-170, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН и на сайте Института www.imp.uran.ru.

Автореферат разослан « »

2017 г.

Учёный секретарь дисс. совета
доктор физ.-мат. наук



Чарикова Т.Б.

Общая характеристика работы

Орбитальные степени свободы и их взаимодействие с решётчными и спиновыми степенями свободы обуславливают сложные электрические и магнитные свойства оксидов переходных металлов.

Вопрос о микроскопическом понимании свойств оксидов переходных металлов с орбитальным вырождением оказался на переднем плане физики твёрдого тела. Образовалось новое направление – «орбитальная физика» (*orbital physics* [1]), – описывающая необычные свойства этих материалов с учётом особенностей, принесёнными орбитальным вырождением. Перовскитные оксиды $RM\text{O}_3$ (где R – редкоземельный ион, M – ион переходного металла) являются типичными объектами этого направления. Среди них можно выделить соединения на основе титана с общей формулой RTiO_3 (R – редкоземельный ион или Y), которые интересны тем, что наблюдается редуцирование магнитного момента иона Ti^{3+} , а крайние в ряду R -ионов соединения характеризуются различными магнитными состояниями – YTiO_3 является ферромагнетиком, LaTiO_3 – антиферромагнетиком. Для объяснения антиферромагнитного состояния LaTiO_3 в рамках сверхобменного механизма снятия орбитального вырождения была предложена модель «орбитальной жидкости». Суть её заключается в том, что если t_{2g} -орбиталь вырождена, или расстояния между d_{xy} -, d_{zx} -, d_{yz} -орбиталями малы, то электрон, в среднем, будет находиться на каждой орбитали одинаковое количество времени. При этом система не будет обладать определённой волновой функцией основного состояния, и возникнут так называемые орбитальные флуктуации. Однако предложенная модель противоречила экспериментальным данным, полученным методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР), и некоторым расчётам в теории кристаллического поля и зонным расчётам. Тем не менее, эксперименты по рамановскому рассеянию указывают на присутствие орбитальных флуктуаций в основном состоянии. Более того, при исследовании свойств соединения YTiO_3 методом ядерного магнитного резонанса описать наблюдаемые спектры ЯМР удалось, лишь допустив редуцию квадрупольного момента электрона иона Ti^{3+} , связанную с сильными орбитальными флуктуациями. Таким образом, титанаты со структурой перовскита, в которых

ион Ti^{3+} имеет $3d^1$ конфигурацию, можно считать ключевыми материалами для понимания роли орбитальной степени свободы и её взаимодействия с решёточными и спиновыми степенями свободы.

Поиск состояния «орбитальной жидкости» в системах с орбитально вырожденными ионами продолжается. В последние годы привлекательными для исследователей являются материалы с геометрической фрустрацией, которая обычно связана с треугольными решётками типа пироклоровых, образованных тетраэдрами, касающихся друг друга вершинами. С этой точки зрения, соединение $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, в котором ион V^{4+} имеет $3d^1$ конфигурацию, является хорошим модельным объектом для исследования орбитальной степени свободы в фрустрированных системах.

Характер орбитального порядка в соединениях, содержащих $3d$ ионы с орбитальным вырождением, может напрямую исследоваться с помощью ЯМР экспериментов на ядрах магнитных и немагнитных ионов. Частоты, на которых наблюдаются линии спектра ЯМР, определяются локальными полями на ядрах ионов, создаваемых магнитными моментами электронных оболочек. Проблема вычисления таких сверхтонких полей стоит давно и решалась разными методами. В настоящее время, благодаря современным вычислительным ресурсам возможны расчёты сверхтонких полей для сложных систем. Однако большинство таких расчётов посвящено вычислениям параметров спектров ЯМР для молекул и гораздо реже – для кристаллов. Тем не менее, расчёты параметров спектров ЯМР с использованием модельных и первопринципных подходов представляют немалый интерес с точки зрения исследования свойств соединений с орбитально вырожденными ионами, в частности, орбитального упорядочения.

Открытый вопрос об орбитальном упорядочении в титанатах, поиск состояния «орбитальной жидкости» в таких системах с орбитально вырожденными ионами, как фрустрированные магнетики, недостаточность теоретического описания экспериментов по ЯМР и расчётов параметров магнитных сверхтонких взаимодействий обуславливают **актуальность темы исследования**.

Целью настоящей диссертационной работы является установление влияния орбитального упорядочения на сверхтонкие взаимо-

действия на ядрах магнитных и немагнитных ионов в соединениях $3d^1$ переходных металлов со структурами перовскита и пироклора.

Задачи исследования.

1. Рассчитать из первых принципов параметры сверхтонких взаимодействий на ядрах магнитных ионов Ti^{3+} в титанатах и V^{4+} в $Lu_2V_2O_7$.
2. Рассчитать из первых принципов параметры сверхтонких взаимодействий на ядрах немагнитных ионов La^{3+} и Y^{3+} в $LaTiO_3$ и $YTiO_3$ соответственно.
3. Изучить влияние орбитального и магнитного упорядочений на магнитные сверхтонкие взаимодействия на ядрах ^{51}V в $Lu_2V_2O_7$ в рамках модельного микроскопического подхода.
4. Изучить влияние кристаллической, орбитальной и магнитной подсистем титанатов лантана и иттрия на магнитные сверхтонкие взаимодействия на ядрах немагнитных ионов ^{139}La и ^{89}Y в рамках модельного микроскопического подхода.

Методология и методы исследования.

В настоящей диссертационной работе для изучения взаимосвязи орбитального упорядочения и сверхтонких взаимодействий (СТВ) в оксидах $3d^1$ переходных металлов применялись как модельный подход, основанный на микроскопических представлениях механизмов формирования локальных сверхтонких полей на ядрах магнитных и немагнитных ионов в кристаллах, так и первопринципный подход.

Ab initio расчёты параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах магнитных ионов $^{47,49}Ti$, ^{51}V и немагнитных ионов ^{139}La , ^{89}Y проводились в кластерном подходе неограниченным методом Хартри-Фока и в подходе периодического кристалла неограниченным методом Хартри-Фока и теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов B3LYP и PBE0 с варьированием доли нелокального хартри-фовского обмена, а также с использованием различных базисов для описания ионов V^{4+} , Lu^{3+} , O^{2-} , Ti^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} и выбором основного спинового состояния.

В зависимости от задачи для проведения *ab initio* расчётов применялись следующие пакеты программ: GAMESS [2] (разработан и поддерживается членами исследовательской группы Гордона в Государственном университете штата Айова, США) и CRYSTAL [3]

(разработан и поддерживается группой итальянских учёных Туринского университета, Турин, Италия). Оба программных пакета используют приближение МО ЛКАО (молекулярные орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей), решают электронные уравнения Хартри-Фока с учётом периодических граничных условий (CRYSTAL) и граничных условий в виде кластера (GAMESS) и позволяют учесть поляризацию спинов, необходимую для расчёта спиновой плотности в кристалле.

Положения, выносимые на защиту.

1. Микроскопическая модель для $RTiO_3$ ($R = La, Y$), учитывающая влияние кристаллической, орбитальной и магнитной подсистем на магнитные сверхтонкие поля на ядрах немагнитных ионов ^{139}La и ^{89}Y , которая позволяет выделить особенности наведённых магнитных сверхтонких полей в состояниях орбитального порядка и с сильными орбитальными флуктуациями, что может сказаться на поведении частот ЯМР в монокристаллах.
2. Микроскопическая модель для анализа угловой зависимости спектров ЯМР на ядре ^{51}V в $Lu_2V_2O_7$, учитывающая орбитальное и магнитное упорядочения ионов ванадия в подрешётке, которая показала, что существенным является учёт анизотропии сверхтонкого взаимодействия.
3. В $Lu_2V_2O_7$ и $RTiO_3$ ($R = La, Y$) вклады изотропного (A_{iso}) и анизотропного (A_{an}) сверхтонких взаимодействий сравнимы по величине, хотя обычно $A_{iso} \gg A_{an}$.
4. Сверхтонкое поле на ядре ^{139}La в антиферромагнитном соединении $LaTiO_3$ определяется анизотропным сверхтонким взаимодействием, на ядре ^{89}Y в ферромагнитном соединении $YTiO_3$ – изотропным сверхтонким взаимодействием.
5. В $YTiO_3$ отсутствует редукция квадрупольного момента $3d$ электрона титана, которая ожидалась в моделях с сильными орбитальными флуктуациями.

Научная новизна.

Разработаны методы расчёта параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах магнитных и немагнитных ионов в соединениях $3d^1$ переходных металлов с орбитальным вырождением. Это позволило количественно описать влияние орбитального упорядочения на спектры ядерного магнитного резонанса в этих веществах.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что предложенные в диссертационной работе расчёты параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах магнитных и немагнитных ионов в соединениях $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, LaTiO_3 , YTiO_3 удалось применить для изучения орбитальной и магнитной структур этих веществ методами ядерного магнитного резонанса. Возможно, эти методы окажутся полезными при проведении аналогичных исследований на других веществах.

Личный вклад автора.

Результаты, изложенные в работе, получены автором под научным руководством д. ф.-м. н., профессора Никифорова Анатолия Елеферьевича совместно с сотрудниками лаборатории компьютерного моделирования (Институт естественных наук и математики Уральского федерального университета имени первого Президента Б.Н. Ельцина) Ю.В. Лесковой, В.П. Петровым, В.А. Чернышёвым и Д.В. Назиповым.

Автором лично проведены первопринципные расчёты параметров сверхтонких взаимодействий с использованием различных подходов, методов и базисных наборов для соединений $R\text{TiO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$) и $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; построена схема расчёта сверхтонких полей на ядрах немагнитных ионов ^{139}La и ^{89}Y в титанатах лантана и иттрия в рамках микроскопической модели; разработан модельный подход к расчёту угловой зависимости спектра ядерного магнитного резонанса на ядре ^{51}V в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Автор совместно с научным руководителем участвовал в постановке цели, задач исследования и обсуждении результатов.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Содержание диссертации соответствует пункту 1. «Разработка теоретических моделей, объясняющих взаимосвязь магнитных свойств веществ с их электронной и атомной структурой, природу их магнитного состояния, характер атомной и доменной магнитных структур, изменение магнитного состояния и магнитных свойств под влиянием различных внешних воздействий» паспорта научной специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав основного текста и заключения. Полный объём

диссертации составляет 144 страницы с 36 рисунками и 28 таблицами. Список литературы содержит 167 наименований.

Достоверность представленных результатов обеспечивается обоснованным выбором физических приближений, использованием широко разработанных и обоснованных в мировой литературе численных методов и подходов, а также тем фактом, что результаты находятся в хорошем согласии с теоретическими и экспериментальными литературными данными.

Апробация работы.

Основные результаты, представленные в данной диссертационной работе, обсуждались на следующих всероссийских и международных семинарах, школах, совещаниях, симпозиумах и конференциях: Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (2009, 2010, 2013, 2014 гг.), Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка» (2010, 2012, 2014, 2016 гг.), Международная молодёжная научная школа «Actual problems of magnetic resonance and its application» (2011, 2014 гг.), Секция физики конденсированного состояния XLIV Зимней школы ПИЯФ РАН (2010 г.), Совещание по физике низких температур (2012, 2015 гг.), Международный Евро-Азиатский симпозиум «Тенденции в магнетизме» EASTMAG (2010, 2013, 2016 гг.), Московский международный симпозиум по магнетизму MISM (2014 г.), Международная конференция «Resonances in Condensed Matter» (2011 г.).

Публикации.

Результаты, вошедшие в данную диссертационную работу, изложены в 22 публикациях, в том числе в 5 статьях, включённых ВАК в перечень ведущих рецензируемых журналов. Список основных публикаций приведён в конце автореферата.

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Диагностика», № 01201463329), Минобрнауки России (код проекта 3.571.2014/К) и при поддержке проектов РФФИ (11-02-00093, 14-02-00260) и фонда «Династия».

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, аргументированы научная новизна и научная и практическая значимость работы, приведено краткое описание разделов диссертации.

В **первой главе** дано представление о кристаллической, орбитальной и магнитной структурах исследуемых соединений, о природе сверхтонких взаимодействий в магнетиках, а также приведён литературный обзор имеющихся данных по экспериментальным и теоретическим исследованиям сверхтонких полей в титанатах лантана и иттрия и $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Во **второй главе** приводится описание первопринципного подхода к исследованию сверхтонких взаимодействий на ядрах немагнитных и магнитных ионов в соединениях LaTiO_3 , YTiO_3 , $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, используемого в дальнейшем при анализе сверхтонких полей в указанных соединениях. *Ab initio* расчёты проводились как в кластерном подходе, реализуемом в программном пакете GAMESS, с использованием неограниченного метода Хартри-Фока, так и в подходе периодического кристалла, реализуемом в программном пакете CRYSTAL, с использованием неограниченного метода Хартри-Фока и теории функционала плотности, включая гибридные методы B3LYP и PBE0.

Из первых принципов были рассчитаны: величина неспаренной спиновой плотности на ядре иона ($\rho_S(0)$, bohr^{-3}); компоненты тензора анизотропного сверхтонкого взаимодействия (T_{ij}); компоненты тензора градиента электрического поля на ядре (V_{ij}).

Корректное сравнение между рассчитанными и экспериментальными данными дают параметры, которые определяют сверхтонкую структуру спектра: величины изотропного (A_{iso} , МГц) и анизотропного (A_{an} , МГц) магнитных сверхтонких взаимодействии, а также частота квадрупольного резонанса (ν_Q , МГц) и параметр асимметрии тензора градиента электрического поля (η).

В системе единиц измерения СИ [4]:

$$A_{iso} = \frac{2\mu_0}{3\hbar} g_e \mu_B g_N \mu_N \rho_S(0), \quad (1)$$

$$A_{an} = \frac{2\mu_0}{3h} g_e \mu_B g_N \mu_N \left[T_{11} - \frac{1}{2} (T_{22} + T_{33}) \right], \quad (2)$$

$$\nu_Q = \frac{3eQ_N |V_{ZZ}|}{2I(2I-1)h}, \quad (3)$$

$$\eta = \frac{|V_{XX} - V_{YY}|}{|V_{ZZ}|}, \quad (4)$$

где μ_0 – магнитная восприимчивость вакуума, g_e , g_N – электронный и ядерный g -факторы, μ_N – ядерный магнетон, h – постоянная Планка. Компоненты T_{11} , T_{22} , T_{33} – главные компоненты тензора анизотропного сверхтонкого взаимодействия T_{ij} . Компонента T_{11} является максимальной по модулю компонентой тензора T , V_{XX} , V_{YY} , V_{ZZ} – компоненты тензора градиента электрического поля V_{ij} , приведённого к главным осям, Q_N – квадрупольный момент ядра, I – ядерный спин, e – заряд электрона, h – постоянная Планка.

В **третьей главе** приводятся результаты исследования сверхтонких полей на ядре ^{51}V в соединении $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора в рамках первопринципного и модельного подходов.

Первопринципные расчёты параметров электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий были выполнены в подходе периодического кристалла в программном пакете CRYSTAL неограниченным методом Хартри-Фока и методами теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов B3LYP и PBE0 с варьированием доли нелокального хартри-фоковского обмена, а также варьированием базисных наборов волновых функций, описывающих ионы V^{4+} , Lu^{3+} , O^{2-} у учётом спиновой конфигурации магнитных ионов ванадия. Результаты расчётов продемонстрировали, что учёт хартри-фоковского обмена, равным 100%, является более корректным при описании сверхтонких взаимодействий на ядре иона ^{51}V , что весьма разумно, поскольку для описания локальных свойств на ядре важно учитывать обменное взаимодействие между электронами d - и s -оболочек, а хартри-фоковский формализм позволяет строго учитывать обменную поляризацию для систем с заданным полным спином. Расчёты, выполненные неограниченным методом Хартри-Фока с вариацией базисных наборов вол-

новых функций, показали бóльшую устойчивость величин анизотропного сверхтонкого взаимодействия (A_{an}) и частоты квадрупольного резонанса (ν_Q) по сравнению с величиной изотропного сверхтонкого взаимодействия (A_{is}). Сравнение результатов расчётов параметров СТВ для ферромагнитной и антиферромагнитной конфигураций спинов ионов V^{4+} показал, что величины A_{an} и ν_Q для обеих конфигураций практически одинаковы, а величина и знак A_{iso} отличаются для разных спиновых конфигураций.

Расчёты из первых принципов, проведённые в диссертационной работе, позволили построить карты распределения спиновой плотности вокруг позиций ванадия (рисунок 1).

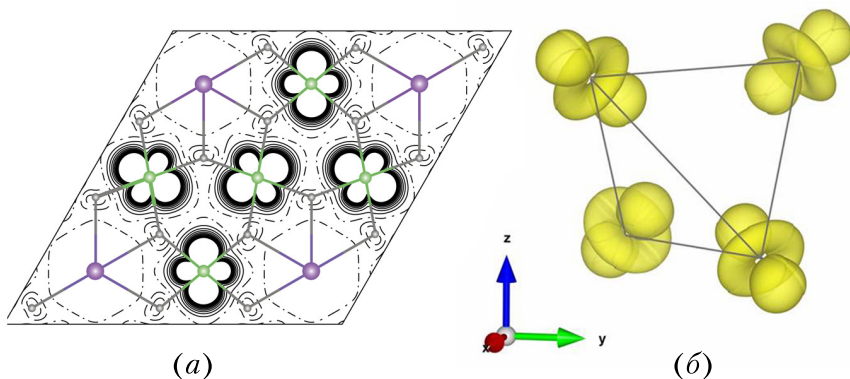


Рисунок 1. Двумерные (а) и трёхмерные (б) карты распределения спиновой плотности вокруг позиций ионов ванадия в V_4 -тетраэдре. Двумерные карты построены в плоскости (111), проходящей через три иона ванадия

Построенные карты явно демонстрируют, что форма спиновой плотности, локализованной на позициях V, имеет d_{z^2} -вид. Такой вид спиновой плотности согласуется с ожидаемым для t_{2g}^1 -электронной конфигурации, находящейся в октаэдрическом комплексе, где орбитали направлены вдоль оси третьего порядка, а также с наблюдаемыми экспериментально методом ядерного магнитного резонанса [5] и методом дифракции поляризованных нейтронов [6]. Таким образом, можно сказать, что карты распределения спиновой плотности явно демонстрируют орбитальное упорядочение в соединении $Li_2V_2O_7$ со структурой пирохлора.

В таблице 1 представлены результаты первопринципных расчётов частоты квадрупольного резонанса и величин изотропного и анизотропного магнитных сверхтонких взаимодействий, полученные в подходе периодического кристалла неограниченным методом Хартри-Фока и гибридными методами V3LYP и PBE0, учитывающими нелокальный обмен в формализме Хартри-Фока, равным 100%, в сравнении с экспериментальными данными, полученными методом ядерного магнитного резонанса [5].

Таблица 1. Результаты первопринципных расчётов параметров электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий на ядре ^{51}V в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в сравнении с экспериментальными данными [5]

Метод	ν_Q (МГц)	A_{iso} (МГц)	A_{an} (МГц)
V3LYP	0,65	−34,1	114,1
PBE0	0,62	−62,9	110,8
НХФ	0,59	−70,4	96,7
Эксперимент	1,2	−105,2	124,7

Анализ данных, приведённых в таблице 1, показывает, что рассчитанные из первых принципов значения ν_Q согласуются с экспериментально полученным значением и не превышают 1 МГц, что позволяет считать вклад от электрического сверхтонкого взаимодействия в сверхтонкое поле на ядре ^{51}V незначительным и анализировать спектр ядерного магнитного резонанса только с учётом магнитного сверхтонкого взаимодействия.

Для того, чтобы оценить величины A_{iso} и A_{an} из эксперимента, был проведён анализ угловых зависимостей спектра ЯМР с помощью специально разработанного модельного подхода.

В модельном подходе рассматривался гамильтониан магнитного сверхтонкого взаимодействия на ядре $3d^1$ иона переходного металла, предложенный Абрагамом и Блинн [7].

Считая орбитальный магнитный момент ионов V^{4+} в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ «замороженным», переходя от пространственных координат к эквивалентным операторам, составленным из компонент орбитального момента электрона ℓ и усредняя гамильтониан на волновых функциях основного состояния каждого из ионов ванадия, образующих магнитную подрешётку, полученных в работе [8], можно записать

выражение для эффективного магнитного поля, действующего на ядро ^{51}V :

$$H_{mag,\alpha}^{eff} = H_{0,\alpha} + 2\mu_B \langle r^{-3} \rangle \cdot \kappa \cdot S_\alpha + \frac{4}{21} \mu_B \langle r^{-3} \rangle \cdot \sum_{\beta} \tilde{q}_{\alpha\beta} \cdot S_\beta, \quad (5)$$

где $H_{0,\alpha}$ – компоненты внешнего магнитного поля, μ_B – магнетон Бора, κ – безразмерная константа, определяемая из выражения $A_{iso} = -2\mu_B \gamma_N \hbar \langle r^{-3} \rangle \cdot \kappa$, $\tilde{q}_{\alpha\beta} = \langle \psi^* | q_{\alpha\beta} | \psi \rangle$ соответствует усреднению тензора квадрупольного момента $3d$ -электрона $q_{\alpha\beta} = 3/2(\ell_\alpha \ell_\beta + \ell_\beta \ell_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} \ell^2$, $\ell^2 = \ell(\ell + 1)$ на волновых функциях основного состояния каждого иона V^{4+} в V_4 -тетраэдре.

Замена спиновых операторов магнитными моментами, направленными по внешнему полю, и учёт ориентации направления внешнего магнитного поля относительно осей кристалла позволяют записать выражение для угловой зависимости ЯМР спектра на ядре ^{51}V во внешнем магнитном поле:

$$\nu_i = [A^2 + 2B^2 + 2B(B - 2A) \cdot f_i]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$A = |H_0 - 2\mu_B \langle r^{-3} \rangle S| \cdot \frac{\gamma_N}{2\pi}, \quad B = \frac{4}{7} \mu_B \langle r^{-3} \rangle S \cdot \frac{\gamma_N}{2\pi}$$

$$f_1 = \cos \gamma_x \cos \gamma_y + \cos \gamma_y \cos \gamma_z + \cos \gamma_z \cos \gamma_x$$

$$f_2 = \cos \gamma_x \cos \gamma_y - \cos \gamma_y \cos \gamma_z - \cos \gamma_z \cos \gamma_x$$

$$f_3 = -\cos \gamma_x \cos \gamma_y - \cos \gamma_y \cos \gamma_z + \cos \gamma_z \cos \gamma_x$$

$$f_4 = -\cos \gamma_x \cos \gamma_y + \cos \gamma_y \cos \gamma_z - \cos \gamma_z \cos \gamma_x$$

Функции f_i задают угловую зависимость спектра ЯМР во внешнем магнитном поле для каждого из ионов V^{4+} , параметр A определяется внешним магнитным полем и изотропным сверхтонким взаимодействием, параметр B определяется анизотропным сверхтонким взаимодействием.

На рисунке 2 представлены угловые зависимости, полученные при повороте монокристалла вокруг оси $[1\bar{1}0]$ во внешних полях 5 и 6,11 Тл.

Анализ рисунка 2 показывает, что вид угловой зависимости тесно связан с орбитальным состоянием ионов ванадия. Согласно вы-

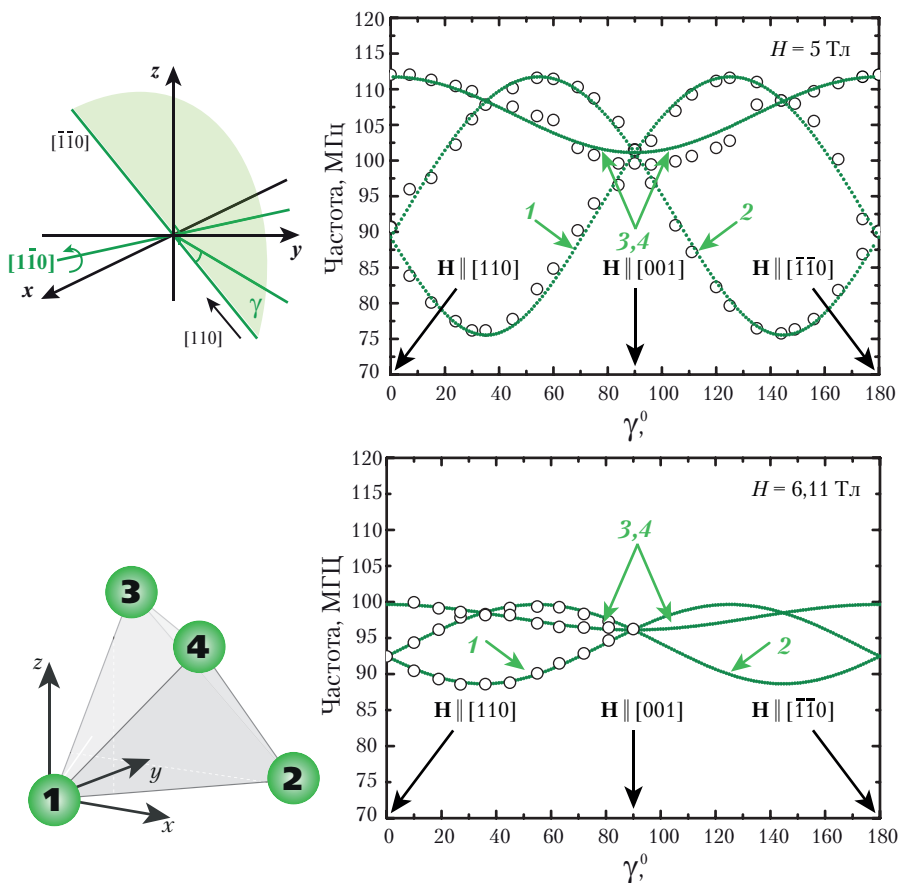


Рисунок 2. Угловые зависимости спектра ЯМР на ядре ^{51}V в $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Зелёные точки – расчёт, белые точки – эксперимент. Линия 1 соответствует позиции V1 в V_4 -тетраэдре, линия 2 – позиции V2, вырожденная линия – позициям V3 и V4. На вставках слева схематично изображены поворот кристалла вокруг оси $[1\bar{1}0]$ и расположение позиций ванадия в V_4 -тетраэдре

ражению (5) изменение орбитального состояния приводит к изменению эффективного магнитного поля на ядре ^{51}V , образованного внешним магнитным полем и сверхтонким полем на каждом отдельном ионе ванадия. В сверхтонкое поле вносят вклад изотропное и анизотропное СТВ. При этом учёт орбитального состояния изменяет только анизотропный вклад.

Дальнейший анализ угловой зависимости спектра позволяет получить параметры A и B : $A = 49,3$ МГц, $B = 62,5$ МГц при $H_0 = 5$ Тл и $A = 36,9$ МГц, $B = 62,5$ МГц при $H_0 = 6,11$ Тл. Факт уменьшения параметра A , определяемого внешним магнитным полем и изотропным СТВ, означает, что направления внешнего поля и внутреннего локального поля на ядре противоположны.

Анализ параметров A и B позволил извлечь из эксперимента по ЯМР информацию о величинах изотропного и анизотропного сверхтонких взаимодействий, представленных в таблице 1. Сопоставление величин изотропного и анизотропного СТВ, рассчитанных из первых принципов и извлечённых из эксперимента по ЯМР в рамках специально разработанного модельного подхода, позволяет заметить, что первопринципные расчёты дают удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Более того, и в том, и в другом случае величина A_{an} превышает по модулю величину A_{iso} .

Таким образом, можно заключить, что орбитальное упорядочение влияет на величину анизотропного сверхтонкого взаимодействия и количественно определяет её существенно большее значение, сравнимое и даже немного превышающее значение величины изотропного сверхтонкого взаимодействия.

В **четвёртой главе** представлены результаты расчётов параметров СТВ на ядрах магнитных ионов $^{47,49}\text{Ti}$ и немагнитных ионов ^{139}La и ^{89}Y в $R\text{TiO}_3$, где R – редкоземельный ион или Y. Расчёты были проведены в рамках модельного и первопринципного подходов. Модельный подход применялся для исследования СТВ на ядрах La и Y, *ab initio* расчёты проводились для ядер La, Y, Ti.

В таблице 2 представлены результаты расчётов параметров электрических СТВ на ядре ^{49}Ti , полученных в подходе периодического кристалла методом V3LYP с учётом доли нелокального хартри-фоковского обмена, равной 100%, и кластерном подходе в сравнении с известными литературными данными.

Анализ таблицы 2 позволяет заметить, что расчёты, полученные в подходе периодического кристалла и кластерном подходе для LaTiO_3 , лучше согласуются с экспериментальными данными по сравнению с LDA-расчётами и расчётами, полученными в теории кристаллического поля. Результаты расчётов ν_Q и η для YTiO_3 существенно превышают по величине данные, извлечённые из экс-

Таблица 2. Частота квадрупольного резонанса и параметр асимметрии тензора ГЭП на ядре ^{49}Ti в LaTiO_3 и YTiO_3 , рассчитанные из первых принципов в кластерном подходе и подходе периодического кристалла в сравнении с литературными данными

Метод	LaTiO_3		YTiO_3	
	ν_Q (МГц)	η	ν_Q (МГц)	η
Периодический кристалл	3,23	0,49	3,26	0,57
Кластер	3,2	0,56	2,4	0,58
LDA [9]	0,79	0,42	—	—
LDA+U [9]	1,46	0,57	—	—
ТКП [10]	5,2	0,6	—	—
Эксперимент*	3,2	0,49	0,104	0,02

* Экспериментальные данные по ЯМР для LaTiO_3 взяты из работы [11], для YTiO_3 – из работы [12].

перимента [12] в рамках микроскопической модели в предположении редукции квадрупольного момента $3d$ -электрона иона титана, связываемой с сильными орбитальными флуктуациями основного состояния Ti^{3+} , что свидетельствует об отсутствии редукции квадрупольного момента электрона.

Результаты расчётов параметров магнитных сверхтонких взаимодействий демонстрируют, что величины анизотропного и изотропного СТВ на ядрах $^{47,49}\text{Ti}$ сравнимы по порядку как для LaTiO_3 , так и для YTiO_3 . Величина анизотропного сверхтонкого взаимодействия определяется тензором квадрупольного момента электрона. Существенно большее значение этой величины, сравнимое по порядку с величиной изотропного сверхтонкого взаимодействия, также свидетельствует об отсутствии редукции квадрупольного момента электрона иона титана в YTiO_3 , наблюдаемого на эксперименте методом ЯМР и связываемого с сильными орбитальными флуктуациями.

В таблице 3 представлены результаты расчётов параметров электрических СТВ на ядре ^{139}Ti в LaTiO_3 , полученных в подходе периодического кристалла методом V3LYP с учётом доли нелокального

Таблица 3. Частота квадрупольного резонанса и параметр асимметрии тензора ГЭП на ядре ^{139}La в LaTiO_3 , рассчитанные из первых принципов в кластерном подходе и подходе периодического кристалла в сравнении с литературными данными

Метод	ν_Q (МГц)	η
Периодический кристалл*	0,2	0,74
Периодический кристалл**	3,6	0,63
Кластер	1,4	0,62
LDA+U [9]	3,7	0,59
Эксперимент [13]	3,8	0,6

* Расчёты проведены с описанием иона La^{3+} псевдопотенциалами.

** Расчёты проведены с описанием иона La^{3+} полноэлектронными базисными наборами волновых функций.

хартри-фоковского обмена, равной 100%, и кластерном подходе в сравнении с известными литературными данными.

Анализ данных таблицы 3 демонстрирует, что расчёты в подходе периодического кристалла, проведённые с описанием иона La^{3+} псевдопотенциалами, где остовные электроны заменяются неким эффективным псевдопотенциалом, не согласуются ни с экспериментальными данными, ни с данными, полученными в приближении LDA+U, по сравнению с расчётами, проведёнными с описанием ионов лантана полноэлектронными базисными наборами волновых функций. Расчёты в кластерном подходе, где хорошо учитывается влияние только ближайшего окружения, не позволяют получить хорошее согласие с экспериментом, поскольку для ядер немагнитных ионов существенным является учёт не только ближайшего окружения, но и окружения, следующего за ближайшим.

Первопринципные расчёты величин изотропного и анизотропного СТВ, проведённые в подходе периодического кристалла гибридным методом V3LYP с учётом доли нелокального хартри-фоковского обмена, равной 100%, с варьированием базисных наборов волновых функций, описывающих ионы ^{139}La и ^{89}Y , а также с учётом конфигурации спинов магнитных ионов Ti^{3+} для LaTiO_3 продемонстрировали некорректность использования псевдопотенциалов для опи-

сания ионов при оценке параметров СТВ, а также необходимость учёта антиферромагнитной конфигурации спинов магнитных ионов титана для правильного описания СТВ на ядре немагнитного иона лантана.

Ab initio расчёты позволяют получать параметры СТВ в хорошем согласии с экспериментальными данными. Однако помимо количественного описания экспериментальных данных необходимо также на качественном уровне понимать механизмы, ответственные за полученный результат. Для этого применяются подходы, основанные на микроскопических моделях. Такой подход был осуществлён при исследовании влияния орбитальной и магнитной подсистем ионов Ti^{3+} на параметры СТВ на ядрах ^{139}La и ^{89}Y в LaTiO_3 и YTiO_3 .

В модельном подходе рассматривалась пара «магнитный ион-немагнитный ион» согласно рисунку 3(а).

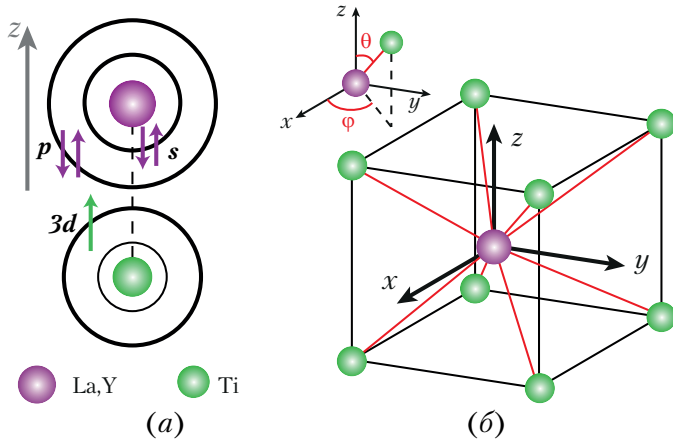


Рисунок 3. (а) – схематичное изображение возникновения обменной поляризации s - и p -оболочек немагнитного иона и d -оболочки магнитного иона для пары «магнитный ион-немагнитный ион», направленной вдоль оси z ; (б) – окружение R -иона ионами титана в титанатах и направление связи R – Ti относительно системы координат x, y, z , задаваемое углами (θ, φ)

В такой паре незамкнутая $3d$ -оболочка магнитного иона вызывает обменную поляризацию заполненных s - и p -оболочек немагнитного иона. В реальной кристаллической структуре такая пара ионов образует углы (θ, φ) с осями z и x (рисунок 3(б)). Это позво-

ляет записать спин-гамильтониан наведённого локального магнитного сверхтонкого поля на ядрах ^{139}La и ^{89}Y в виде:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{CTB}^{eff} = & \sum_{n=1}^8 (A^{is}(\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}^n) + \\ & + A^{an} \frac{3}{2} \times \left(\left(\cos^2 \theta_n - \frac{1}{3} \right) (3I_z S_z^n - (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}^n)) + \right. \\ & + \sin 2\theta_n \cdot [\cos \varphi_n (I_x S_z^n + I_z S_x^n) + \sin \varphi_n (I_y S_z^n + I_y S_x^n)] + \\ & \left. + \sin^2 \theta_n [\cos 2\varphi_n (I_x S_x^n - I_y S_y^n) + \sin 2\varphi_n (I_x S_y^n + I_y S_x^n)] \right), \end{aligned} \quad (7)$$

где A^{is} и A^{anis} – операторы изотропного СТБ, связанного с поляризацией s -оболочек немагнитного иона и анизотропного СТБ, связанного с поляризацией p -оболочек немагнитного иона, усреднённые на волновых функциях основного состояния ионов титана в LaTiO_3 и YTiO_3 , полученные в работе [14], индекс n означает суммирование по ближайшим магнитным соседям, окружающим немагнитный ион, \mathbf{S}^n – среднее значение спинов подрешёток. A^{is} и A^{anis} определяются величинами изотропного и анизотропного сверхтонких взаимодействий, а также интегралами перекрывания заполненных s -, p_σ - и p_π -оболочек немагнитного иона и незаполненной d -оболочки магнитного иона.

Переход от \mathbf{S}^n к векторам магнитных структур \mathbf{F} , \mathbf{C} , \mathbf{A} , \mathbf{G} позволяет записать компоненты наведённого магнитного сверхтонкого поля в виде:

$$H_n^\alpha = a_{\alpha\beta} A_\beta + g_{\alpha\beta} G_\beta + c_{\alpha\beta} C_\beta + f_{\alpha\beta} F_\beta, \quad (8)$$

где $a_{\alpha\beta}$, $g_{\alpha\beta}$, $c_{\alpha\beta}$, $f_{\alpha\beta}$ – константы СТБ, имеющие вид тензоров второго ранга, симметрия которых определяется симметрией окружения рассматриваемого иона.

Учёт неколлинеарных магнитных структур титанатов лантана и иттрия, полученных в работе [14], позволяет определить особенности наведённых сверхтонких полей для статического орбитального состояния и состояния с сильными орбитальными флуктуациями. Так, для состояния орбитального порядка расчёты [14] да-

ют магнитную структуру с кодом ($A_x F_y G_z$) для обоих магнетиков с наибольшей G_z -компонентой для LaTiO_3 и наибольшей F_y -компонентой для YTiO_3 . Такой тип магнитной структуры оставляет только ту компоненту наведённого сверхтонкого поля, которая направлена вдоль оси y .

Для LaTiO_3 :

$$\begin{aligned} {}^{139}H_y^{is} &= -\frac{1}{{}^{139}\gamma_N \hbar} \cdot 0,693 \cdot a_S \cdot F_y \\ {}^{139}H_y^{anis} &= -\frac{1}{{}^{139}\gamma_N \hbar} \cdot [(0,030a_\pi + 0,317a_\sigma)A_x + \\ &+ (-0,006a_\pi - 0,063a_\sigma)F_y + (-0,040a_\pi - 0,219a_\sigma)G_z]. \end{aligned}$$

Для YTiO_3 :

$$\begin{aligned} {}^{89}H_y^{is} &= -\frac{1}{{}^{89}\gamma_N \hbar} \cdot 0,582 \cdot a_S \cdot F_y \\ {}^{89}H_y^{anis} &= -\frac{1}{{}^{89}\gamma_N \hbar} \cdot [(-0,087a_\pi - 0,432a_\sigma)A_x + \\ &+ (0,008a_\pi + 0,040a_\sigma)F_y + (0,015a_\pi + 0,067a_\sigma)G_z]. \end{aligned}$$

Анализ выражений для наведённых сверхтонких полей показывает, что в состоянии статического орбитального порядка на ядре иона La возникает ненулевое локальное магнитное сверхтонкое поле, обусловленное анизотропным СТВ, которое связано с G_z -компонентой магнитной структуры LaTiO_3 . Сверхтонкое поле на ядре иона Y определяется изотропным СТВ, связанным с F_y -компонентой магнитной структуры YTiO_3 . Полученный результат согласуется с первопринципными расчётами величин изотропного и анизотропного СТВ на ядрах ${}^{139}\text{La}$ и ${}^{89}\text{Y}$, полученными в подходе периодического кристалла.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Для $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$

1. Проведены первопринципные расчёты параметров сверхтонких взаимодействий на ядре магнитного иона V^{4+} в подходе периодического кристалла (в программном пакете CRYSTAL) неограниченным методом Хартри-Фока и теории функционала плотности с

использованием гибридных функционалов B3LYP и PBE0 с варьированием доли нелокального хартри-фоковского обмена, а также с использованием различных базисов для описания ионов V^{4+} , Lu^{3+} , O^{2-} и выбором основного спинового состояния исследуемого соединения.

Показано, что:

- анизотропное и изотропное сверхтонкие взаимодействия сравнимы по величине;
- построенные карты спиновой плотности вокруг ядер ионов ванадия соответствуют орбитальному упорядочению типа d_{z^2} .

2. Разработана микроскопическая модель для анализа угловой зависимости спектра ЯМР на ядре ^{51}V , учитывающая орбитальное и магнитное упорядочения ионов ванадия в подрешётке.

Показано, что:

- существенным является учёт анизотропии сверхтонкого взаимодействия;
- изменение орбитального состояния изменяет анизотропный вклад в сверхтонкое поле на ядре иона ванадия.

Для $R\text{TiO}_3$

1. Проведены первопринципные расчёты параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах $^{47,49}\text{Ti}$, ^{139}La , ^{89}Y в кластерном подходе (в программном пакете GAMESS) неограниченным методом Хартри-Фока и в подходе периодического кристалла (в программном пакете CRYSTAL) неограниченным методом Хартри-Фока и теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов B3LYP и PBE0 с варьированием доли нелокального хартри-фоковского обмена, а также с использованием различных базисов для описания ионов Ti^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} и выбором основного спинового состояния для LaTiO_3 :

- обнаружено сильное влияние спинового упорядочения ионов титана на величины изотропного и анизотропного сверхтонких взаимодействий – магнитное сверхтонкое поле на ядре ^{139}La в антиферромагнитном LaTiO_3 определяется анизотропным сверхтонким взаимодействием, а магнитное сверхтонкое поле на ядре ^{89}Y в ферромагнитном YTiO_3 – изотропным сверхтонким взаимодействием;
- показано отсутствие редукции квадрупольного момента $3d$ электрона иона титана в YTiO_3 , которая наблюдалась в экспериментах

по ядерному магнитному резонансу и связывалась с сильными орбитальными флуктуациями,

- показано, что вклады изотропного и анизотропного сверхтонких взаимодействий в сверхтонкое поле на ядрах $^{47,49}\text{Ti}$ сравнимы по величине.

2. Разработана микроскопическая модель, учитывающая влияние реальной кристаллической структуры (сдвиги R -ионов), орбитальной структуры (разное орбитальное состояние ионов Ti^{3+}) и магнитной структуры (скошенный ферри- и антиферромагнетизм) на магнитные сверхтонкие поля на ядрах ^{139}La в LaTiO_3 и ^{89}Y в YTiO_3 , которая позволила выделить особенности наведённых магнитных сверхтонких полей в состоянии орбитального порядка:

- для антиферромагнетика LaTiO_3 со скошенной магнитной структурой ($A_x F_y G_z$)-типа магнитное сверхтонкое поле на ядре ^{139}La определяется анизотропным сверхтонким взаимодействием, обусловленным большим вкладом G_z -компоненты;
- для ферримагнетика YTiO_3 со скошенной магнитной структурой ($A_x F_y G_z$)-типа магнитное сверхтонкое поле на ядре ^{89}Y определяется изотропным сверхтонким взаимодействием, обусловленным большим вкладом F_y -компоненты.

Общий вывод, который можно сделать по результатам всех проведённых в настоящей диссертации исследований, таков: *в соединениях RTiO_3 со структурой перовскита и $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора орбитальное состояние ионов V^{4+} и Ti^{3+} с одним электроном на внешней $3d$ -оболочке определяет существенный вклад анизотропного сверхтонкого взаимодействия в сверхтонкое поле на ядрах магнитных ионов, сравнимый с вкладом изотропного сверхтонкого взаимодействия.*

Список работ автора

- A1. Агзамова, П.А. Сверхтонкие взаимодействия в титанатах: исследование орбитального упорядочения и локальных магнитных свойств [Текст] / П.А. Агзамова, Ю.В. Лескова, А.Е. Никифоров // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2013. – Т. 143, вып. 5. – С. 953–959.

- A2. Agzamova, P.A. Hyperfine interactions on magnetic on magnetic ions nuclei in titanates [Текст] / P.A. Agzamova, Yu.V. Leskova, A.E. Nikiforov // Solid State Phenomena. – 2014. –V. 215. – P. 109–112.
- A3. Особенности магнитных и электрических сверхтонких взаимодействий в титанатах по данным *ab initio* расчётов [Текст] / П.А. Агзамова, Ю.В. Лескова, В.П. Петров, В.А. Чернышёв, Д.О. Закирьянов, А.Е. Никифоров // Физика металлов и металловедение. – 2014. –Т. 115, № 12. – P. 1262–1267.
- A4. Магнитные сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{51}V в пирохлоре $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [Текст] / П.А. Агзамова, В.П. Петров, В.А. Чернышёв, А.Е. Никифоров // Физика низких температур. – 2015. – Т. 41, № 1. – P. 46–51.
- A5. Agzamova, P. Magnetic hyperfine fields in $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$: a model approach [Текст] / P. Agzamova, D. Nazipov, A. Nikiforov // Journal of Low Temperature Physics. – 2016. –V. 185, № 5. – P. 544–550.

Список литературы

1. Keimer, B. Focus on orbital physics [Текст] / B. Keimer, A. Oles // New Journal of Physics. – 2004. – V. 6. – P. 1.
2. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
3. www.crystal.unito.it.
4. www.crystal.unito.it/Manuals/crystal14.pdf.
5. Direct observation of the orbital state in $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$: A ^{51}V NMR study [Текст] / T. Kiyama, T. Shiraoka, M. Itoh, L. Kano, H. Ichikawa, J. Akimitsu // Physical Review B. – 2006. – V. 73, № 18. – P. 184422 (1–5).
6. Orbital ordering in ferromagnetic $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [Текст] / H. Ichikawa, L. Kano, M. Saitoh, S. Miyahara, M. Takeda, K. Hirota // Journal of the Physical Society of Japan. – 2005. – Vol. 74, № 3. – P. 1020–1025.
7. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов: пер. с англ. / А. Абрагам, Б. Блинн; под ред. С.А. Альтшулера, Г.А. Скроцкого. – М.: Мир, 1973.

8. Назипов, Д.В. Обменное взаимодействие в пироклоровых ванадатах $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{V}_2\text{O}_7$: *ab initio* подход [Текст] / Д.В. Назипов, А.Е. Никифоров, В.А. Чернышев // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58, № 10. – С. 1921–1925.
9. Zwanziger, J.W. First-principles study of the nuclear quadrupole resonance parameters and orbital ordering in LaTiO_3 [Текст] / J.W. Zwanziger // Physical Review B. – 2009. – Vol. 79. – P. 033112 (1–4).
10. Игламов, В.В. Теория кристаллического поля и градиенты электрических полей на ядрах ^{49}Ti в LaTiO_3 [Текст] / В.В. Игламов, М.В. Ерёмин // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, № 2. – С. 221–226.
11. Kiyama, T. Presence of $3d$ quadrupole moment in LaTiO_3 studied by $^{47,49}\text{Ti}$ NMR [Текст] / T. Kiyama, M. Itoh // Physical Review Letters. – 2003. – Vol. 91, № 16. – P. 167202 (1–4).
12. Orbital fluctuations in ground state of YTiO_3 : $^{47,49}\text{Ti}$ NMR study [Текст] / T. Kiyama, H. Saitoh, M. Itoh, K. Kodama, H. Ichikawa, J. Akimitsu // Journal of the Physical Society of Japan. – 2005. – Vol. 74, № 4. – P. 1123–1126.
13. Electronic correlations on the verge of the Mott transition in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ by $^{47/49}\text{Ti}$ and ^{139}La nuclear magnetic resonance [Текст] / Y. Furukawa, I. Okamura, K. Kumagai, T. Goto, T. Fukase, Y. Taguchi, Y. Tokura // Physical Review B. – 1999. – Vol. 59. – P. 10550–10558.
14. Theory of magnetic resonance as an orbital state probe [Текст] / А.А. Mozhegorov, А.В. Larin, А.Е. Nikiforov, L.E. Gonchar, А.В. Efremov // Physical Review B. – 2009. – Vol. 79. – P. 054418 (1–8).